

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. Oktober 2001 (04.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/73199 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **D21H 19/56**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03469

(22) Internationales Anmeldedatum: 27. März 2001 (27.03.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 100 15 262.7 28. März 2000 (28.03.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHÄDLER, Volker** [DE/DE]; Haardtstrasse 18, 68163 Mannheim (DE). **CHRISTIE, David** [AU/DE]; Nietzschestrasse 11, 68165 Mannheim (DE). **ETTL, Roland** [DE/DE]; Fritz-Haber-Strasse 3b, 67454 Hassloch (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** PAPER COATING SLIPS CONTAINING BINDING AGENTS WITH MACROMONOMERS

A1 (54) **Bezeichnung:** PAPIERSTREICHMASSEN, ENTHALTEND BINDEMittel MIT MAKROMONOMEREN

(57) Abstract: The invention relates to paper coating slips, containing a copolymer as binding agent, which may be obtained by radical polymerisation of ethylenic unsaturated compounds. The invention is characterised in that at least one of the ethylenic unsaturated compounds is a polymer, with at least one copolymerisable ethylenic unsaturated group, a number average molecular weight of 500 50000 g/mol and at least one carboxylic acid group (henceforth referred to as ethylenic unsaturated polymer).

(57) Zusammenfassung: Papierstreichmassen, enthaltend als Bindemittel ein Copolymerisat, welches erhältlich ist durch radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei mindestens einer der ethylenisch ungesättigten Verbindungen um ein Polymer mit mindestens einer copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Gruppe, einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 50000 g/mol und mindestens einer Carbonsäuregruppe (im nachfolgenden kurz ethylenisch ungesättigtes Polymer genannt) handelt.

WO 01/73199

Papierstreichmassen, enthaltend Bindemittel mit Makromonomeren

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft Papierstreichmassen, enthaltend als Bindemittel ein Copolymerisat, welches erhältlich ist durch radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei mindestens einer der ethylenisch ungesättigten Verbindungen um ein Polymer mit mindestens einer copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Gruppe, einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 50000 g/mol und mindestens einer Carbonsäuregruppe (im nachfolgenden kurz ethylenisch ungesättigtes Polymer genannt) handelt.

Papierstreichmassen bestehen im wesentlichen aus Pigment und Bindemittel. Durch das Bindemittel sollen die Pigmente auf dem Papier fixiert und der Zusammenhalt in der erhaltenen Beschichtung gewährleistet werden.

Beim Druckvorgang z.B. in einer Offsetdruckmaschine, wirken wegen der hohen Viskosität der Druckfarbe starke Zugkräfte auf das beschichtete Papier (Papierstrich). Der Widerstand, den der Papierstrich gegen diese Kräfte leistet, wird als Rupffestigkeit bezeichnet. Man unterscheidet Trockenrupffestigkeit und Naßrupffestigkeit. Die Naßrupffestigkeit hat insbesondere beim wäßrigen Offsetdruck Bedeutung, da im zweiten Druckwerk die Druckfarbe auf ein wasserfeuchtes Papier trifft, und der Papierstrich unter diesen Bedingungen eine ausreichende Bindekraft aufweisen muß.

Zur Erhöhung der Rupffestigkeit enthalten die Polymere im allgemeinen Säuregruppen. Derartige Polymere sind z.B. in WO 97/00776 beschrieben.

35

Emulsionspolymerisate, welche ethylenisch ungesättigte Polymere mit mehreren Säuregruppen als Aufbaukomponenten aufweisen sind Gegenstand der WO 95/04767.

40 Bei bisher bekannten Papierstreichmassen ist die Bindekraft des Bindemittels und somit die Rupffestigkeit noch nicht ausreichend.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren daher Papierstreichmassen mit einer verbesserten Rupffestigkeit.

45

Demgemäß wurden die eingangs definierten Papierstreichmassen gefunden.

Die erfindungsgemäße Papierstreichmasse enthält als Bindemittel 5 das eingangs definierte Copolymerisat.

Das Copolymerisat ist erhältlich durch radikalische Polymerisation, vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation von copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Verbindungen.

10

Bei mindestens einer der ethylenisch ungesättigten Verbindung handelt es sich um ein Polymer mit mindestens einer copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Gruppe, einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 50000 g/mol und mindestens 15 einer Carbonsäuregruppe (im nachfolgenden kurz ethylenisch ungesättigtes Polymer). Der Gehalt an ethylenisch ungesättigten Gruppen und Carbonsäuregruppen bezieht sich dabei auf den Gehalt je Polymerkette. Bevorzugt enthält das ethylenisch ungesättigte Polymer ein oder zwei, besonders bevorzugt eine ethylenisch ungesättigte Gruppe. Die oder eine (falls mehrere vorhanden) 20 ethylenisch ungesättigte Gruppe befindet sich besonders bevorzugt endständig in der jeweiligen Polymerkette. Insbesondere handelt es sich bei der ethylenisch ungesättigten Gruppe um eine Acryl- oder Methacrylgruppe, vorzugsweise um eine Methacrylgruppe.

25

Das ethylenisch ungesättigte Polymer enthält vorzugsweise mehr als 2, besonders bevorzugt mehr als 4, ganz besonders bevorzugt mehr als 8 Carbonsäuregruppen.

30

Das ethylenisch ungesättigte Polymer ist vorzugsweise aus radikalisch polymerisierbaren Verbindungen aufgebaut und entsprechend erhältlich durch radikalische Polymerisation dieser Verbindungen.

35

Vorzugsweise besteht das ethylenisch ungesättigte Polymer zu mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 80 Gew.-% aus C₁-C₁₀ Alkyl(meth)acrylaten, (Meth)acrylsäure und deren Mischungen.

40

Ganz besonders bevorzugt besteht das ethylenisch ungesättigte Polymer zu mindestens 50 Gew.-%, insbesondere mindestens 80 Gew.-% aus Acrylsäure oder Methacrylsäure. Bevorzugt ist Methacrylsäure.

Das mittlere Molgewicht Mn des ethylenisch ungesättigte Polymeren beträgt vorzugsweise 800 bis 20.000, besonders bevorzugt 1.000 bis 10.000 g/mol.

45

Mn wird bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (Polyacrylsäurestandard und Wasser als Elutionsmittel).

Das ethylenisch ungesättigte Polymer wird vorzugsweise hergestellt durch radikalische Polymerisation in Gegenwart eines Übergangsmetallkomplexes als Molekulargewichtsregler, z.B. eines Kobaltchelatkomplexes. Dieses Verfahren ist als catalytic chain transfer polymerization (CCT) bekannt und wird z.B. in der WO 95/04767 und den in dieser Schrift zitierten Dokumenten beschrieben.

10

Vorzugsweise besteht das Copolymerisat zu mindestens 0,1 besonders bevorzugt zu mindestens 0,3, ganz besonders bevorzugt zu mindestens 1 Gew.-%, insbesondere auch zu mindestens 2 Gew.-%, aus dem ethylenisch ungesättigten Polymeren. Ein Gehalt von 15 30 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 15 Gew.-% wird im allgemeinen nicht überstiegen.

Das Copolymerisat ist vorzugsweise insgesamt aufgebaut aus 20

- a) 30 bis 99,9 Gew.-% sogenannter Hauptmonomere, ausgewählt aus C₁ bis C₂₀ Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern oder Allylethern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren
- 25 b) 0,1 bis 30 Gew.-% des ethylenisch ungesättigten Polymeren
- c) 0 bis 40 Gew.-% anderen ethylenisch ungesättigten Verbindungen.

30 Das Copolymerisat ist vorzugsweise insgesamt aufgebaut aus

- a) 50 bis 99,5 Gew.-% Hauptmonomere
- b) 0,5 bis 20 Gew.-% ethylenisch ungesättigtes Polymer und
- 40 c) 0 bis 30 Gew.-% weitere Monomere.

Ganz besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aufgebaut aus

- 45 a) 60 bis 99 Gew.-% Hauptmonomere

b) 1 bis 20 Gew.-% ethylenisch ungesättigtes Polymer

c) 0 bis 20 Gew.-% weitere Monomere.

5 Als Hauptmonomere zu nennen sind z. B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C₁-C₁₀-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester
10 geeignet.

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z. B. Vinylaurat, -stearat, Vinylpropionat, Versaticsäurevinylester und Vinylacetat.

15

Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol α - und p-Methylstyrol, α -Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

20

Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

25

Als Vinylether zu nennen sind z. B. Vinylmethylether oder Vinyl-isobutylether. Bevorzugt wird Vinylether von 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen.

30

Als Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und ein oder zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren und Chloropren, Ethylen und Propylen genannt.

35

Als Hauptmonomere bevorzugt sind die C₁- bis C₁₀-Alkylacrylate und -methacrylate, insbesondere C₁- bis C₈-Alkylacrylate und -methacrylate, wobei die Acrylate jeweils besonders bevorzugt sind.

Ganz besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, Octylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat sowie Mischungen dieser Monomere.

40

Bevorzugt handelt es sich bei dem Copolymerisat um ein Copolymerisat auf Acrylatbasis, d.h. daß das Copolymerisat zu mindestens 60 Gew.-% aus C₁-C₂₀ Alkyl(meth)acrylaten oder dessen Mischungen mit Vinylaromaten besteht.

45

Bevorzugt ist ebenfalls ein Copolymerisat auf Butadienbasis, d.h. das das Copolymerisat zu mindestens 60 Gew.-% aus Butadien oder deren Mischungen mit Vinylaromaten besteht.

5 Neben den Hauptmonomeren und dem ethylenisch ungesättigten Polymer kann das Polymer andere ethylenisch ungesättigte Verbindungen enthalten, z. B. Monomere mit Carbonsäure, Sulfonsäure oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt sind Carbonsäuregruppen. Genannt seien z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure
10 oder Fummarsäure.

Genannt seien auch Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylate oder (Meth)acrylamid.

15 Als andere ethylenisch ungesättigte Verbindungen kommen darüberhinaus Phenoxyethylglykolmono-(meth-)acrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Amino-(meth-)acrylate wie 2-Aminoethyl-(meth-)acrylat in Betracht.

20 Die Glasübergangstemperatur des Polymeren liegt bevorzugt unter 50°C, insbesondere beträgt sie -40 bis +50°C, besonders bevorzugt -20 bis +30°C und ganz besonders bevorzugt -10 bis +25°C und insbesondere -5 bis +20°C.

25 Die Glasübergangstemperatur des Polymerisats lässt sich nach üblichen Methoden wie Differentialthermoanalyse oder Differential Scanning Calorimetrie (s. z.B. ASTM 3418/82, sog. "midpoint temperature") bestimmen.

30 Die Herstellung des Copolymerisats erfolgt vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation, es handelt sich daher um ein Emulsionscopolymersat.

35 Die Herstellung kann jedoch z. B. auch durch Lösungspolymerisation und anschließende Dispergierung in Wasser erfolgen.

Bei der Emulsionspolymerisation werden ionische und/oder nichtionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. Stabilisatoren als grenzflächenaktive Verbindungen verwendet.

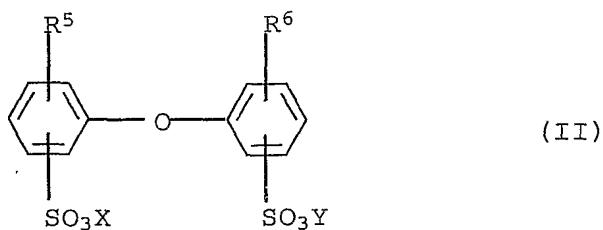
40 Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420. Als Emulgatoren kommen sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren in Betracht. Vorzugsweise werden als begleitende grenzflächenaktive Substanzen ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren Molekulargewicht im Un-

terschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 2000 g/mol liegen. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger 5 Vorversuche überprüft werden kann. Vorzugsweise werden anionische und nichtionische Emulgatoren als grenzflächenaktive Substanzen verwendet. Gebräuchliche begleitende Emulgatoren sind z. B. ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₈- bis C₃₆), ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 10 bis 50, Alkylrest: C₄- bis C₉), Alkalimetallsalze von Dialkyl-estern der Sulfobernsteinsäure sowie Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈- bis C₁₂), von ethoxylierten Alkanolen (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C₁₂- bis C₁₈), von ethoxylierten Alkylphenolen (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄- bis 15 C₉), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂- bis C₁₈) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉- bis C₁₈).

Weitere geeignete Emulgatoren sind Verbindungen der allgemeinen Formel II

20

25



worin R⁵ und R⁶ Wasserstoff oder C₄- bis C₁₄-Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, und C und Y Alkalimetall-30 ionen und/oder Ammoniumionen sein können. Vorzugsweise bedeuten R⁵, R⁶ lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen oder Wasserstoff und insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen, wo- bei R⁵ und R⁶ nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind. X und Y sind bevorzugt Natrium, Kalium oder Ammoniumionen, wobei Natrium 35 besonders bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen II in denen X und Y Natrium, R⁵ ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und R⁶ Wasserstoff oder R⁵ ist. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, beispielsweise Dowfax® 2A1 40 (Warenzeichen der Dow Chemical Company).

Geeignete Emulgatoren finden sich auch in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

45

Handelsnamen von Emulgatoren sind z. B. Dowfax® 2 A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekanil® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten E 3065, Disponil FES 77, Lutensol AT 18, Steinapol VSL, Emulphor NPS 25.

5

Die grenzflächenaktive Substanz wird üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren verwendet.

10 Wasserlösliche Initiatoren für die Emulsionspolymerisation sind z. B. Ammonium- und Alkalimetallsalze der Peroxidischwefelsäure, z. B. Natriumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid oder organische Peroxide, z. B. tert-Butylhydroperoxid.

15 Geeignet sich insbesondere sogenannte Reduktions-Oxidations(Red-Ox)-Initiator Systeme.

Die Red-Ox-Initiator-Systeme bestehen aus mindestens einem meist anorganischen Reduktionsmittel und einem anorganischen oder organischen Oxidationsmittel.

Bei der Oxidationskomponente handelt es sich z. B. um die bereits vorstehend genannten Initiatoren für die Emulsionspolymerisation.

25 Bei der Reduktionskomponenten handelt es sich z. B. um Alkalimetallsalze der schwefligen Säure, wie z. B. Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Alkalosalze der Dischwefligen Säure wie Natriumdisulfit, Bisulfitadditionsverbindungen aliphatischer Aldehyde und Ketone, wie Acetonbisulfit oder Reduktionsmittel wie 30 Hydroxymethansulfinsäure und deren Salze, oder Ascorbinsäure. Die Red-Ox-Initiator-Systeme können unter Mitverwendung löslicher Metallverbindungen, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, verwendet werden.

35 Übliche Red-Ox-Initiator-Systeme sind z. B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat, tert-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert-Butylhydroperoxid/Na-Hydroxymethansulfinsäure. Die einzelnen Komponenten, z. B. die Reduktionskomponente, können auch Mischungen sein z.B. eine Mischung aus dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und Natriumdisulfit.

40 Die genannten Verbindungen werden meist in Form wässriger Lösungen eingesetzt, wobei die untere Konzentration durch die in der Dispersion vertretbare Wassermenge und die obere Konzentration durch 45 die Löslichkeit der betreffenden Verbindung in Wasser bestimmt ist. Im allgemeinen beträgt die Konzentration 0,1 bis 30 Gew.-%,

bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

Die Menge der Initiatoren beträgt im allgemeinen 0,1 bis 5 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren. Es können auch mehrere, verschiedene Initiatoren bei der Emulsionspolymerisation Verwendung finden.

Bei der Polymerisation können Regler eingesetzt werden, z. B. in 10 Mengen von 0 bis 0,8 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der zu polymerisierenden Monomeren, durch die die Molmasse verringert wird. Geeignet sind z. B. Verbindungen mit einer Thiolgruppe wie tert.-Butylmercaptan, Thioglycolsäureethylacrylester, Mercaptoethylthynol, Mercaptopropyltrimethoxysilan oder tert.-Dodecylmercaptan.

Die Emulsionspolymerisation erfolgt in der Regel bei 30 bis 130, vorzugsweise 50 bis 95°C. Das Polymerisationsmedium kann sowohl nur aus Wasser, als auch aus Mischungen aus Wasser und damit 20 mischbaren Flüssigkeiten wie Methanol bestehen. Vorzugsweise wird nur Wasser verwendet. Die Emulsionspolymerisation kann sowohl als Batchprozeß als auch in Form eines Zulaufverfahrens, einschließlich Stufen- oder Gradientenfahrweise, durchgeführt werden. Bevorzugt ist das Zulaufverfahren, bei dem man einen Teil des Polymerisationsansatzes vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur 25 erhitzt, anpolymerisiert und anschließend den Rest des Polymerisationsansatzes, üblicherweise über mehrere räumlich getrennte Zuläufe, von denen einer oder mehrere die Monomeren in reiner oder in emulgierter Form enthalten, kontinuierlich, stufenweise 30 oder unter Überlagerung eines Konzentrationsgefälles unter Aufrechterhaltung der Polymerisation der Polymerisationszone zu führt. Bei der Polymerisation kann auch z. B. zur besseren Einstellung der Teilchengröße eine Polymersaat vorgelegt werden.

35 Die Art und Weise, in der der Initiator im Verlauf der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation dem Polymerisationsgefäß zugegeben wird, ist dem Durchschnittsfachmann bekannt. Es kann sowohl vollständig in das Polymerisationsgefäß vorgelegt, als auch nach Maßgabe seines Verbrauchers im Verlauf der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise eingesetzt werden. Im einzelnen hängt dies von der chemischen Natur des Initiatorsystems als auch von der Polymerisationstemperatur ab. Vorzugsweise wird ein Teil vorgelegt und der Rest nach Maßgabe des Verbrauchs der Polymerisationszone zugeführt.

Zur Entfernung der Restmonomeren wird üblicherweise auch nach dem Ende der eigentlichen Emulsionspolymerisation, d. h. nach einem Umsatz der Monomeren von mindestens 95 %, Initiator zugesetzt.

5 Die einzelnen Komponenten können dem Reaktor beim Zulaufverfahren von oben, in der Seite oder von unten durch den Reaktorboden zugegeben werden.

Bei der Emulsionspolymerisation werden wässrige Dispersionen des 10 Polymeren in der Regel mit Feststoffgehalten von 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 75 Gew.-% erhalten.

Für eine hohe Raum/Zeitausbeute des Reaktors sind Dispersionen mit einem möglichst hohen Feststoffgehalt bevorzugt. Um Fest- 15 stoffgehalte > 60 Gew.-% erreichen zu können, sollte man eine bi- oder polymodale Teilchengröße einstellen, da sonst die Viskosität zu hoch wird, und die Dispersion nicht mehr handhabbar ist. Die Erzeugung einer neuen Teilchengeneration kann beispielsweise durch Zusatz von Saat (EP 81083), durch Zugabe überschüssiger 20 Emulgatormengen oder durch Zugabe von Miniemulsionen erfolgen. Ein weiterer Vorteil, der mit der niedrigen Viskosität bei hohem Feststoffgehalt einhergeht, ist das verbesserte Beschichtungsver- halten bei hohen Feststoffgehalten. Die Erzeugung einer neuen/ 25 neuer Teilchengeneration/en kann zu einem beliebigen Zeitpunkt erfolgen. Er richtet sich nach den für eine niedrige Viskosität angestrebten Teilchengrößenverteilung.

Das Copolymerisat wird vorzugsweise in Form seiner wässrigen Dispersion verwendet.

30 Die erfindungsgemäße Papierstreichmassen enthalten das Copolymerisat, als Bindemittel, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 50, insbesondere 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Pigmentgehalt der Papierstreichmassen (Angabe bezieht sich auf das Copolymerisat 35 als solches, d. h. fest, ohne Lösemittel).

Üblicherweise stellen Pigmente neben dem Bindemittel die Haupt- komponente der Papierstreichmassen dar. Häufig verwendete Pig- mente sind beispielsweise Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Calcium- 40 sulfoaluminat, Kaolin, Talkum, Titandioxid, Zinkoxid, Kreide oder Streichclay oder organische Pigmente, z. B. Kunststoffe in Teil- chenform.

Neben dem Bindemittel und den Pigmenten können die Papierstreich- 45 massen weitere Zusatzstoffe enthalten.

10

Die Papierstreichmassen können z.B. Dispergiermittel enthalten. Geeignete Dispergiermittel sind Polyanionen, beispielsweise von Polyphosphorsäuren oder von Polyacrylsäuren (Polysalze), welche üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die 5 Pigmentmenge, enthalten sind.

Außerdem können die Papierstreichmassen sogenannte "Co-Binder" enthalten. Als natürliche Cobinder seien z.B. Stärke, Kasein, Gelatine, Alginate und Sojaproteine, als modifizierte Naturprodukte 10 Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose und Carboxymethylcellulose sowie kationisch modifizierte Stärke erwähnt. Es können aber auch übliche synthetische Cobinder, z.B. auf Vinylacetat- oder Acrylatbasis, verwendet werden.

15 Diese können z.B. in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Pigmentmenge enthalten sein.

Zur Herstellung der Papierstreichmasse werden die Bestandteile in bekannter Weise gemischt, wobei das Polymere im allgemeinen in 20 Form einer wässrigen Dispersion, Suspension oder Lösung verwendet wird.

Der Gehalt an Wasser in der Papierstreichmasse wird üblicherweise auf 25 bis 75 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Papierstreichmasse 25 (inclusive Wasser), eingestellt.

Die Papierstreichmasse kann nach üblichen Verfahren auf die zu beschichtenden Papiere aufgebracht werden (vgl. Ullmann's Encyclopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 17, 30 S. 603 ff.).

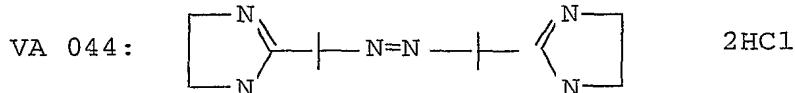
Die mit den erfindungsgemäßen Papierstreichmassen beschichteten Papiere weisen eine hohe Trocken- und Naßrupffestigkeit (Haftung der Papierstreichmasse) auf. Dadurch sind sie besonders für den 35 Offsetdruck geeignet, bei dem hohe Zugkräfte durch die Druckfarbe das beschichtete Papier beanspruchen.

Die mit den erfindungsgemäßen Papierstreichmassen beschichteten Papiere zeigen eine gute Bedruckbarkeit. Die Papiere sind ins- 40 besondere auch für Offsetdruckverfahren geeignet.

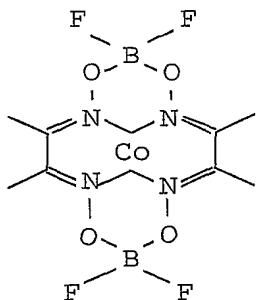
Beispiele

I. Herstellung der Polymethacrylsäure, kurz PMS
(ethylenisch ungesättigtes Polymer)

5



10

CoBF₄:

15

20

Vorlage: 17,5 mg CoBF₄
0,75 g VA 044
450,00 g VE-Wasser

25

Zulauf 1: 190,00 g Methacrylsäure
9,00 mg CoBF₄

30

Fahrweise: VE-Wasser wurde zum Sieden erhitzt und mit N₂ begast. Zulauf 1 wurde ebenfalls mit N₂ begast. Die Apparatur wurde 5x mit N₂ abgepresst und evakuiert. Die Vorlage wurde in die Apparatur eingesaugt, wobei keine Luft mit eingesaugt werden darf. Es wurde auf 55°C aufgeheizt, dann mit Zulauf 1 begonnen. Die Handhabung des Zulaufgefäßes entsprach der Vorlage. Zulauf 1 wurde in 1,5 Std. langsam zuge tropft, 1,5 Std. nachpolymerisiert, dann abgekühlt.

35

Analysedaten

40

| | Endprobe |
|---------|----------|
| FG:* | 25,5 % |
| Umsatz: | 89 % |
| pH: | 2,2 |
| GPC: ** | |
| Mn: | 3.400 |
| Mw: | 7.200 |

45

12

FG*: Festgehalt, ** Standard: Polyacrylsäure
Elutionsmittel: H₂O

II. Herstellung der Polymerdispersion

5

Die Vorlage wurde auf 85°C aufgeheizt und 15 Minuten polymerisiert. Dann wurde die Monomeremulsion über 2 Stunden und der Initiator (1 gew.-%ige Lösung von 6,29 g Natriumperoxodisulfat in H₂O) über 2,5 Stunden zudosiert. Danach wurde noch 1 Stunde nachpolymerisiert und abgekühlt.

10

Beispiel 1 (zum Vergleich)

15

Vorlage: 18 g Saatlatex (Polystyrolsaat, 30 nm)
 457 g Wasser
 5 Gew.-% der nachstehenden Monomeremulsion

Monomeremulsion: 330 g n-Butylacrylat

20

 270 g Styrol
 24 g Acrylsäure
 6,7 g Domfax 2 A1 (45 %ig in H₂O)
 564 g Wasser

25

Beispiel 2

Die Herstellung entsprach Beispiel 1, jedoch wurden nur 12 g Acrylsäure und zusätzlich 12 g PMS verwendet.

30

Beispiel 3

Die Herstellung entsprach Beispiel 1, jedoch wurden nur 6 g Acrylsäure und zusätzlich 18 g PMS verwendet.

35

Beispiel 4

Die Herstellung entsprach Beispiel 1, jedoch wurde keine Acrylsäure und stattdessen 24 g PMS verwendet.

40

Die Zusammensetzung der Copolymerisate in Gew.-% ist in Tabelle 1 angegeben:

45

| Beispiel | 1 | 2 | 3 | 4 |
|----------|------|------|------|------|
| nBA | 52,9 | 52,9 | 52,9 | 52,9 |
| St | 43,3 | 43,3 | 43,3 | 43,3 |
| AS | 3,8 | 1,9 | 0,9 | - |
| PMS | - | 1,9 | 2,9 | 3,8 |

III. Herstellung der Papierstreichmasse

Es wurde eine Papierstreichmasse durch Verrühren folgender Bestandteile hergestellt.

10 Gew.-Teile der Copolymerisate

70 Gew.-Teile Hydrocarb (Calziumcarbonat)
30 Gew.-Teile Amazon (Kaolin)
0,4 Gew.-Teile Polysalz (Dispergierhilfsmittel)
0,05 Gew.-Teile NaOH
0,5 Gew.-Teile CMC 7L2T (Carboxymethylcellulose)

Der Feststoffgehalt wurde mit Wasser auf 65 Gew.-% eingestellt.

25 Anwendungstechnische Prüfung

Als Rohpapier wurde ein holzfreies Streichrohpapier mit einem Flächengewicht von 70 g/m^2 verwendet. Der Auftrag der Papierstreichemasse erfolgte einseitig mit 10 g/m^2 auf einer Laborstreichemaschine. Die Trocknung erfolgte mit einem IR-Strahler. Die Papiere passierten vor den anwendungstechnischen Prüfungen viermal einen Laborkalander (ein Walzenpaar, Liniendruck: 2000 N/cm).

35 Trockenrumpffestigkeit

Aus den zu prüfenden Papieren wurden Streifen in der Größe 33 x 3 cm in Längsrichtung geschnitten und diese Streifen 15 Stunden bei 27°C mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % im Klimaraum gelagert.

Die Streifen wurden anschließend in einem Druckwerk (IGT Bedruckbarkeitsprüfer AC2/AIC2) mit einer Standardfarbe (Druckfarbe 3808 der Fa. Lorilleux-Lefranc) bedruckt.

14

Die Prüfstreifen werden mit kontinuierlich steigender Geschwindigkeit (maximale Geschwindigkeit 200 cm/sec) durch das Druckwerk geführt. Als Maß für die Trockenrupffestigkeit wird die Geschwindigkeit in cm/sec angegeben, bei der nach Druckbeginn 10 Ausrisse 5 aus der Papierstreichmasse (Rupfpunkte) erfolgt sind.

Naßrupffestigkeit

Die Prüfstreifen wurden wie oben beschrieben hergestellt und vor- 10 bereitet.

Das Druckwerk (IGT Bedruckbarkeitsprüfer AC2/AIC2) wurde so ein- gerichtet, daß die Prüfstreifen vor dem Druckvorgang mit Wasser befeuchtet werden.

15

Der Druck wurde mit einer konstanten Geschwindigkeit von 0,6 cm/s durchgeführt.

Ausrisse aus der Papierstreichmasse bzw. dem Papier sind als 20 unbedruckte Stellen sichtbar. Zur Bestimmung der Naßrupffestigkeit wird daher mit einem Farbdensitometer die Farbdichte im Vergleich zum vollen Farbton in % bestimmt. Je höher die angegebene Farbdichte, desto besser die Naßrupffestigkeit.

25 Offsettest

Papier:

Aus den zu prüfenden Papieren werden Proben mit einer Größe von 240 x 46 mm in der Längsrichtung ausgeschnitten.

30

Durchführung der Prüfung:

Auf die Einfärbewalze wird eine entsprechende Menge der Druckfarbe gegeben und 1 min laufen gelassen. Dann wird eine Druckscheibe eingesetzt und 30 s eingefärbt.

35

Die Druckgeschwindigkeit beträgt 1 m/s. Ein Papierstreifen wird auf einen Druckprobeträger mit dem bedruckten Papierstreifen erneut in die Ausgangsstellung gebracht. Nach einer festgelegten Zeitspanne wird der Druckvorgang ohne Austausch der Druckscheibe 40 erneut gestartet. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt.

Nach jedem Durchgang wird das Rupfen auf der bedruckten Seite des Papierstreifens visuell begutachtet. Es wird die Anzahl der Durchgänge angegeben bis zum ersten Mal ein Rupfen auftritt. Bei 45 sehr starkem Rupfen wird der letzte Durchgang nur als halb ange-

15

geben (z.B. starkes Rupfen nach dem 3. Durchgang wird mit 2,5 angegeben).

Angabe des Ergebnisses:

5 Anzahl der Durckvorgänge bis zum Auftreten des ersten Rupfens.

| | Bindemittel aus | Trockenrupffestigkeit cm/s | Naßrupffestigkeit | Offsettest |
|----|-----------------|----------------------------|-------------------|------------|
| 10 | Beispiel 1 | 50 | 42,1 | 2,5 |
| | Beispiel 2 | 51 | 41,7 | 3 |
| | Beispiel 3 | 85 | 45,6 | 5 |
| | Beispiel 4 | 86 | 47,2 | 5 |

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Papierstreichmassen, enthaltend als Bindemittel ein Copolymerisat, welches erhältlich ist durch radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei mindestens einer der ethylenisch ungesättigten Verbindungen um ein Polymer mit mindestens einer copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Gruppe, einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 50000 g/mol und mindestens einer Carbonsäuregruppe (im nachfolgenden kurz ethylenisch ungesättigtes Polymer genannt) handelt.
- 15 2. Papierstreichmasse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das ethylenisch ungesättigte Polymer ein oder zwei copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppen enthält.
3. Papierstreichmasse gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der oder den ethylenisch ungesättigten Gruppen des ethylenisch ungesättigten Polymeren um Acryl- oder Methacrylgruppen handelt.
- 25 4. Papierstreichmasse gemäß Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das ethylenisch ungesättigte Polymer mehr als 2 Carbonsäuren enthält.
5. Papierstreichmasse gemäß Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß das ethylenisch ungesättigte Polymer aus 30 radikalisch polymerisierbaren Verbindungen aufgebaut ist.
6. Papierstreichmasse gemäß Anspruch 1 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß das ethylenisch ungesättigte Polymer durch radikalische Polymerisation in Gegenwart eines Übergangmetallkomplexes als Molekulargewichtsregler erhältlich ist.
- 35 7. Papierstreichmasse gemäß Anspruch 1 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat aufgebaut ist aus

17

5 a) 30 bis 99,9 Gew.-% sogenannter Hauptmonomere, ausgewählt aus C1 bis C20 Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitri-
10 len, Vinylhalogeniden, Vinylethern oder Alkylethern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren.

15 b) 0,1 bis 30 Gew.-% des ethylenisch ungesättigten Polymeren.

c) 0 bis 40 Gew.-% anderen ethylenisch ungesättigten Verbindungen.

20 8. Verwendung eines Copolymerisats gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 als Bindemittel in Papierstreichmassen.

9. Mit einer Papierstreichmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20 7 beschichtete Papiere.

25 10. Verwendung von Papieren gemäß Anspruch 9 im Offset-Druckverfahren.

11. Bedruckte Papiere erhältlich durch Verwendung gemäß Anspruch 10.

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr al Application No
PCT/EP 01/03469

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 D21H19/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category [*] | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------------------|---|-----------------------|
| X | EP 0 320 594 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND ;OJI PAPER CO (JP)) 21 June 1989 (1989-06-21) claims 1,5,25-30,33; examples 57,67 ---- | 1-5,7-9 |
| X | US 5 872 189 A (BETT BILL ET AL) 16 February 1999 (1999-02-16) the whole document ---- | 1-5,7-9 |
| X | WO 95 04767 A (ZENECA LTD ;ZENECA RESINS BV (NL); HADDLETON DAVID MARK (GB); PADG) 16 February 1995 (1995-02-16) cited in the application the whole document ---- | 1-7 |
| A | EP 0 058 366 A (BAYER AG) 25 August 1982 (1982-08-25) the whole document ---- | 1,3,5, 7-11 -/- |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

^{*} Special categories of cited documents :

- ^{*}A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- ^{*}E* earlier document but published on or after the international filing date
- ^{*}L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- ^{*}O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- ^{*}P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- ^{*}T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- ^{*}X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- ^{*}Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- ^{*}&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

13 August 2001

21/08/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Nestby, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| | |
|-----------------|-------------------|
| Interr | al Application No |
| PCT/EP 01/03469 | |

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| A | WO 97 00776 A (BASF AG ;LEUBE HARTMANN F (DE); LAWRENZ DIRK (DE); SCHWARZENBACH E) 9 January 1997 (1997-01-09) cited in the application the whole document ---- | 1,3,5, 7-11 |
| A | US 4 448 924 A (REEB ROLAND ET AL) 15 May 1984 (1984-05-15) the whole document ---- | 1,3,5, 7-11 |
| A | EP 0 714 922 A (BASF AG) 5 June 1996 (1996-06-05) ----- | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern al Application No

PCT/EP 01/03469

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|--|--|--|
| EP 0320594 | A 21-06-1989 | JP 1183582 A JP 1678862 C JP 3043386 B JP 1203438 A JP 1770139 C JP 4059336 B JP 1203449 A JP 2592885 B JP 1221402 A JP 2013630 C JP 7035405 B JP 1292179 A JP 1700083 C JP 3045140 B JP 1156335 A JP 1156376 A JP 7002928 B DE 3888644 D DE 3888644 T US 5087603 A US 5284900 A JP 2029383 A JP 2050465 C JP 7084099 B | | 21-07-1989 13-07-1992 02-07-1991 16-08-1989 30-06-1993 22-09-1992 16-08-1989 19-03-1997 04-09-1989 02-02-1996 19-04-1995 24-11-1989 14-10-1992 10-07-1991 19-06-1989 19-06-1989 18-01-1995 28-04-1994 25-08-1994 11-02-1992 08-02-1994 31-01-1990 10-05-1996 13-09-1995 |
| US 5872189 | A 16-02-1999 | FR 2729150 A AU 4450796 A CA 2189160 A DE 69508282 D DE 69508282 T EP 0801659 A WO 9620963 A | | 12-07-1996 24-07-1996 11-07-1996 15-04-1999 23-09-1999 22-10-1997 11-07-1996 |
| WO 9504767 | A 16-02-1995 | AU 691193 B AU 7270394 A BR 9407167 A CA 2168663 A DE 69406294 D DE 69406294 T EP 0712419 A ES 2108480 T JP 9501457 T SG 67897 A US 6017992 A US 5804632 A | | 14-05-1998 28-02-1995 17-09-1996 16-02-1995 20-11-1997 19-02-1998 22-05-1996 16-12-1997 10-02-1997 19-10-1999 25-01-2000 08-09-1998 |
| EP 0058366 | A 25-08-1982 | DE 3105779 A CA 1210543 A DE 3272235 D ES 509646 D ES 8302029 A JP 57153015 A | | 02-09-1982 26-08-1986 04-09-1986 16-01-1983 01-04-1983 21-09-1982 |
| WO 9700776 | A 09-01-1997 | DE 19522399 A AT 173680 T CA 2221479 A DE 59600880 D EP 0833752 A | | 02-01-1997 15-12-1998 09-01-1997 07-01-1999 08-04-1998 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/03469

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|-----------------|------------------|
| WO 9700776 | A | ES | 2124100 T | 16-01-1999 |
| | | JP | 11507999 T | 13-07-1999 |
| US 4448924 | A | 15-05-1984 | FR 2523984 A | 30-09-1983 |
| | | | AT 22305 T | 15-10-1986 |
| | | | BR 8301474 A | 06-12-1983 |
| | | | CA 1191982 A | 13-08-1985 |
| | | | DE 3366190 D | 23-10-1986 |
| | | | DK 81683 A | 25-09-1983 |
| | | | EP 0089878 A | 28-09-1983 |
| | | | ES 520871 D | 01-04-1984 |
| | | | ES 8403949 A | 01-07-1984 |
| | | | FI 830986 A, B, | 25-09-1983 |
| | | | IE 54434 B | 11-10-1989 |
| | | | JP 1041166 B | 04-09-1989 |
| | | | JP 1556125 C | 23-04-1990 |
| | | | JP 58201815 A | 24-11-1983 |
| | | | NO 831005 A, B, | 26-09-1983 |
| | | | PT 76429 A, B | 01-04-1983 |
| | | | YU 70283 A | 28-02-1986 |
| EP 0714922 | A | 05-06-1996 | DE 4442729 A | 05-06-1996 |
| | | | AT 178078 T | 15-04-1999 |
| | | | AU 3912795 A | 06-06-1996 |
| | | | CA 2163930 A | 02-06-1996 |
| | | | CN 1127814 A | 31-07-1996 |
| | | | DE 59505433 D | 29-04-1999 |
| | | | ES 2128640 T | 16-05-1999 |
| | | | FI 955794 A | 02-06-1996 |
| | | | NO 954879 A | 03-06-1996 |
| | | | US 5853900 A | 29-12-1998 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

| | |
|-----------------|------------------|
| Intern | les Aktenzeichen |
| PCT/EP 01/03469 | |

| |
|---|
| A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 D21H19/56 |
|---|

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

| |
|--------------------------|
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE |
|--------------------------|

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

| |
|---|
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |
|---|

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|-----------------------|
| X | EP 0 320 594 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND ;OJI PAPER CO (JP)) 21. Juni 1989 (1989-06-21) Ansprüche 1,5,25-30,33; Beispiele 57,67 ---- | 1-5,7-9 |
| X | US 5 872 189 A (BETT BILL ET AL) 16. Februar 1999 (1999-02-16) das ganze Dokument ---- | 1-5,7-9 |
| X | WO 95 04767 A (ZENECA LTD ;ZENECA RESINS BV (NL); HADDLETON DAVID MARK (GB); PADG) 16. Februar 1995 (1995-02-16) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---- | 1-7 |
| A | EP 0 058 366 A (BAYER AG) 25. August 1982 (1982-08-25) das ganze Dokument ---- | 1,3,5, 7-11 -/- |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *V* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13. August 2001

21/08/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Nestby, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

| | |
|-----------------|----------------|
| Inter | s Aktenzeichen |
| PCT/EP 01/03469 | |

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie ^a | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------------------|---|--------------------|
| A | WO 97 00776 A (BASF AG ;LEUBE HARTMANN F (DE); LAWRENZ DIRK (DE); SCHWARZENBACH E) 9. Januar 1997 (1997-01-09) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---- | 1,3,5, 7-11 |
| A | US 4 448 924 A (REEB ROLAND ET AL) 15. Mai 1984 (1984-05-15) das ganze Dokument ---- | 1,3,5, 7-11 |
| A | EP 0 714 922 A (BASF AG) 5. Juni 1996 (1996-06-05) ----- | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern Aktenzeichen

PCT/EP 01/03469

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|----------------------------|--|--------------------------------|--|----------------------------|
| EP 0320594 | A | 21-06-1989 | | JP 1183582 A | | 21-07-1989 |
| | | | | JP 1678862 C | | 13-07-1992 |
| | | | | JP 3043386 B | | 02-07-1991 |
| | | | | JP 1203438 A | | 16-08-1989 |
| | | | | JP 1770139 C | | 30-06-1993 |
| | | | | JP 4059336 B | | 22-09-1992 |
| | | | | JP 1203449 A | | 16-08-1989 |
| | | | | JP 2592885 B | | 19-03-1997 |
| | | | | JP 1221402 A | | 04-09-1989 |
| | | | | JP 2013630 C | | 02-02-1996 |
| | | | | JP 7035405 B | | 19-04-1995 |
| | | | | JP 1292179 A | | 24-11-1989 |
| | | | | JP 1700083 C | | 14-10-1992 |
| | | | | JP 3045140 B | | 10-07-1991 |
| | | | | JP 1156335 A | | 19-06-1989 |
| | | | | JP 1156376 A | | 19-06-1989 |
| | | | | JP 7002928 B | | 18-01-1995 |
| | | | | DE 3888644 D | | 28-04-1994 |
| | | | | DE 3888644 T | | 25-08-1994 |
| | | | | US 5087603 A | | 11-02-1992 |
| | | | | US 5284900 A | | 08-02-1994 |
| | | | | JP 2029383 A | | 31-01-1990 |
| | | | | JP 2050465 C | | 10-05-1996 |
| | | | | JP 7084099 B | | 13-09-1995 |
| US 5872189 | A | 16-02-1999 | | FR 2729150 A | | 12-07-1996 |
| | | | | AU 4450796 A | | 24-07-1996 |
| | | | | CA 2189160 A | | 11-07-1996 |
| | | | | DE 69508282 D | | 15-04-1999 |
| | | | | DE 69508282 T | | 23-09-1999 |
| | | | | EP 0801659 A | | 22-10-1997 |
| | | | | WO 9620963 A | | 11-07-1996 |
| WO 9504767 | A | 16-02-1995 | | AU 691193 B | | 14-05-1998 |
| | | | | AU 7270394 A | | 28-02-1995 |
| | | | | BR 9407167 A | | 17-09-1996 |
| | | | | CA 2168663 A | | 16-02-1995 |
| | | | | DE 69406294 D | | 20-11-1997 |
| | | | | DE 69406294 T | | 19-02-1998 |
| | | | | EP 0712419 A | | 22-05-1996 |
| | | | | ES 2108480 T | | 16-12-1997 |
| | | | | JP 9501457 T | | 10-02-1997 |
| | | | | SG 67897 A | | 19-10-1999 |
| | | | | US 6017992 A | | 25-01-2000 |
| | | | | US 5804632 A | | 08-09-1998 |
| EP 0058366 | A | 25-08-1982 | | DE 3105779 A | | 02-09-1982 |
| | | | | CA 1210543 A | | 26-08-1986 |
| | | | | DE 3272235 D | | 04-09-1986 |
| | | | | ES 509646 D | | 16-01-1983 |
| | | | | ES 8302029 A | | 01-04-1983 |
| | | | | JP 57153015 A | | 21-09-1982 |
| WO 9700776 | A | 09-01-1997 | | DE 19522399 A | | 02-01-1997 |
| | | | | AT 173680 T | | 15-12-1998 |
| | | | | CA 2221479 A | | 09-01-1997 |
| | | | | DE 59600880 D | | 07-01-1999 |
| | | | | EP 0833752 A | | 08-04-1998 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte :s Aktenzeichen

PCT/EP 01/03469

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|--------------|-------------------------------|
| WO 9700776 | A | ES | 2124100 T | 16-01-1999 |
| | | JP | 11507999 T | 13-07-1999 |
| US 4448924 | A 15-05-1984 | FR | 2523984 A | 30-09-1983 |
| | | AT | 22305 T | 15-10-1986 |
| | | BR | 8301474 A | 06-12-1983 |
| | | CA | 1191982 A | 13-08-1985 |
| | | DE | 3366190 D | 23-10-1986 |
| | | DK | 81683 A | 25-09-1983 |
| | | EP | 0089878 A | 28-09-1983 |
| | | ES | 520871 D | 01-04-1984 |
| | | ES | 8403949 A | 01-07-1984 |
| | | FI | 830986 A, B, | 25-09-1983 |
| | | IE | 54434 B | 11-10-1989 |
| | | JP | 1041166 B | 04-09-1989 |
| | | JP | 1556125 C | 23-04-1990 |
| | | JP | 58201815 A | 24-11-1983 |
| | | NO | 831005 A, B, | 26-09-1983 |
| | | PT | 76429 A, B | 01-04-1983 |
| | | YU | 70283 A | 28-02-1986 |
| EP 0714922 | A 05-06-1996 | DE | 4442729 A | 05-06-1996 |
| | | AT | 178078 T | 15-04-1999 |
| | | AU | 3912795 A | 06-06-1996 |
| | | CA | 2163930 A | 02-06-1996 |
| | | CN | 1127814 A | 31-07-1996 |
| | | DE | 59505433 D | 29-04-1999 |
| | | ES | 2128640 T | 16-05-1999 |
| | | FI | 955794 A | 02-06-1996 |
| | | NO | 954879 A | 03-06-1996 |
| | | US | 5853900 A | 29-12-1998 |